

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-309940

(P2004-309940A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F 1                            | テーマコード (参考) |
|----------------------------|--------------------------------|-------------|
| GO3G 9/08                  | GO3G 9/08                      | 2H005       |
| GO3G 5/04                  | GO3G 9/08 374                  | 2H068       |
| GO3G 9/087                 | GO3G 9/08 375                  | 2H134       |
| GO3G 15/02                 | GO3G 5/04                      | 2H200       |
| GO3G 21/00                 | GO3G 15/02 101                 | 2H          |
|                            | 審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 28 頁) | 最終頁に続く      |

(21) 出願番号 特願2003-106100 (P2003-106100)  
(22) 出願日 平成15年4月10日 (2003. 4. 10)

(71) 出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(74) 代理人 100108121  
弁理士 奥山 雄毅

(72) 発明者 小池 寿男  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 村上 実作  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72) 発明者 柳田 雅人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

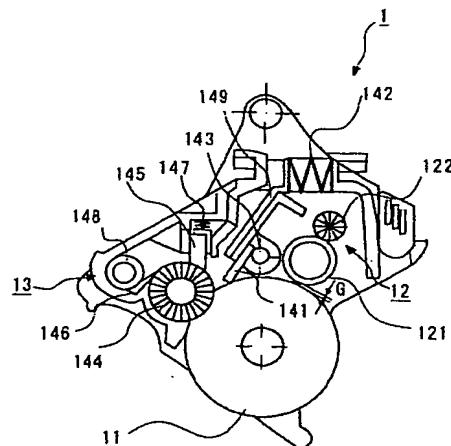
最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 画像形成装置及びこれに用いられるトナーとプロセスカートリッジ

(57) 【要約】

【課題】高い平均円形度を有するトナーを用いて、クリーニング性、転写率が良く、高品位の画像を安定して得ることができる画像形成装置及びこれに用いるプロセスカートリッジ、トナーを提供する。

【解決手段】像担持体11と、帯電装置12と、現像装置13と、トナー像を転写ベルト60により搬送される記録部材100に直接転写するか、または、転写ベルト上に1次転写した後記録部材100に2次転写する転写装置6と、クリーニングブレード141とブラシ状ローラ144を配置するクリーニング装置14とを備え、トナーの平均円形度Ψが、0.93～0.99であって、像担持体11の摩擦係数μsが、摩擦係数μs≤3.6～3.3×平均円形度Ψの関係を満足する画像形成装置200である。



前記像担持体は、表面にフィラーを含む保護層を有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項8】

請求項7に記載の画像形成装置において、前記像担持体は、前記保護層に含まれるフィラーが、アルミナである

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項9】

10 請求項1ないし8のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記帶電部材と前記像担持体の間で形成される間隙は、前記帶電部材がトナーと接触しない距離であって、80  $\mu\text{m}$ 以下である

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項10】

請求項1ないし9のいずれかに記載の画像形成装置において、

20 前記トナーは、体積平均粒径 ( $D_v$ ) が  $3 \sim 8 \mu\text{m}$  の範囲にあり、体積平均粒径 ( $D_v$ ) と個数平均粒径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_v/D_n$ ) で定義される分散度が  $1.05 \sim 1.40$  の範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項11】

請求項1ないし10のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記トナーは、形状係数 SF-1 で  $100 \sim 180$  の範囲にあり、かつ 形状係数 SF-2 で  $100 \sim 180$  の範囲にある

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項12】

請求項1ないし11のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記トナーは、紡錘形状であり、長軸と短軸との比 ( $r_2/r_1$ ) が  $0.5 \sim 0.8$  の範囲で、厚さと短軸との比 ( $r_3/r_2$ ) が  $0.7 \sim 1.0$  の範囲であって、長軸  $r_1 >$  短軸  $r_2 \geq$  厚さ  $r_3$  の関係を満足することを特徴とする画像形成装置。

【請求項13】

40 請求項1ないし12のいずれかに記載の画像形成装置において、

前記トナーは、窒素原子を含む官能基を有するポリエスチルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤を含むトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で架橋及び／又は伸長反応させるトナーである

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項14】

請求項1ないし13のいずれかに記載の画像形成装置において、

50 前記トナーは、そのトナーが、シリカ及び／又はチタニアが添加されている

【特許請求の範囲】

【請求項1】

潜像を形成する像担持体と、  
像担持体を帯電させる帯電装置と、  
像担持体上の潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像装置と、  
トナー像を転写ベルトにより搬送される記録部材に直接転写するか、または、転写ベルト上に1次転写した後記録部材に2次転写する転写装置と、  
クリーニングブレードとブラシ状ローラを配置するクリーニング装置とを備える画像形成装置において、前記トナーの平均円形度  $\Psi$  が、 $0.93 \sim 0.99$  であって、  
前記像担持体の摩擦係数  $\mu_s$  が、摩擦係数  $\mu_s \leq 3.6$   $- 3.3 \times$  平均円形度  $\Psi$  の関係を満足することを特徴とする画像形成装置。

【請求項2】

請求項1に記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置は、ブラシ状ローラが  $500 \text{ mN}$  以上の圧力で棒状の脂肪酸金属塩を掻き取った後、像担持体に塗布することを特徴とする画像形成装置。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置は、脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛であることを特徴とする画像形成装置。

【請求項4】

請求項1ないし3のいずれかに記載の画像形成装置において、前記像担持体は、摩擦係数  $\mu_s$  が  $0.4 \sim 0.1$  の範囲にあることを特徴とする画像形成装置。

【請求項5】

請求項2ないし4のいずれかに記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置は、棒状の脂肪酸金属塩がフリッカーバーを兼ねることを特徴とする画像形成装置。

【請求項6】

請求項1ないし5のいずれかに記載の画像形成装置において、前記ブラシ状ローラは、導電性又は半導電性からなり、像担持体の潜像の現像を行う画像形成時に、像担持体上に残留するトナーの帶電極性と反対極性の直流電圧に交流電圧の重疊させたバイアス電圧を印加することを特徴とする画像形成装置。

【請求項7】

請求項1ないし6のいずれかに記載の画像形成装置において、

ことを特徴とする画像形成装置。

【請求項15】

潜像を形成する像担持体と、、

帯電装置、現像装置、クリーニング装置の中から選択される1以上の装置とが一体に支持されて、画像形成装置に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、前記トナーは、平均円形度 $\Psi$ が、0.93～0.99であって、前記像担持体の摩擦係数 $\mu_s$ との間で、摩擦係数 $\mu_s \leq 3.6 - 3.3 \times \text{平均円形度}\Psi$ の関係を満足する

ことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項16】

潜像を形成する像担持体と、像担持体を帯電させる帯電装置と、像担持体上の潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像装置と、トナー像を転写ベルトにより搬送される記録部材に直接転写するか、または、転写ベルト上に1次転写した後記録部材に2次転写する転写装置と、クリーニングブレードとブラシ状ローラを配置するクリーニング装置とを備える画像形成装置に用いられるトナーにおいて、

前記トナーは、平均円形度 $\Psi$ が、0.93～0.99であって、前記像担持体の摩擦係数 $\mu_s$ との間で、摩擦係数 $\mu_s \leq 3.6 - 3.3 \times \text{平均円形度}\Psi$ の関係を満足する

ことを特徴とするトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリ等の電子写真方式の画像形成装置及びこれに用いるプロセスカートリッジとトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、複写機、レーザービームプリンタ、ファクシミリ等の電子写真方式の画像形成装置では、像担持体である感光体の表面を帯電させて静電潜像を形成して画像形成を行うことが知られている。

現在、画像形成装置における高画質化のためにトナーの小粒径化及び高円形度化が進められている。これらを達成するためには、従来用いられていた粉碎法では限界があるため、昨今ではさらなる小粒径、高円形度を達成するために重合法によるトナーが採用されつつある。重合法には懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法等があり、いずれも円形度の高いトナーの製造が可能である。

【0003】

一方で、円形度の高いトナーは、クリーニング性が悪いことが知られている。特に重合法で製造されたトナーは、真球に近いもの（平均円形度0.98以上）もあり、通常粉碎トナーで採用されているクリーニングブレードでのクリーニング方法では、クリーニングすること

は難しい。これは、ブレードのエッジに引っかからず転がってしまうために、クリーニングブレードをトナーがすり抜けやすく、クリーニング不良が発生してしまうことによるものである。また、クリーニング方法としてブレードクリーニングのほかにブラシクリーニング、磁気ブラシクリーニング、静電ブラシクリーニング等があり、クリーニング性能及びコスト面から、ブラシクリーニングとブレードクリーニングを組み合わせる方式が一般的であり、このような円形度の高いトナーの除去性能を向上するために、数々の提案がなされている。

【0004】

例えば、特許文献1には、像担持体の導電性ブラシの上流側にトナーと同極性の電荷を付与するクリーニング前帯電装置を設け、上記導電性ブラシに少なくともクリーニング前帯電装置の電荷と逆極性のバイアスが含まれるバイアス印加手段を付加し必要に応じて、クリーニング前帯電装置の配設位置と同一部位又はクリーニング前帯電装置の下流側で且つ導電性ブラシの上流側にクリーニング前露光装置を設け、クリーニング前帯電装置にてトナーと同極性の電荷を像担持体に付与することにより、像担持体表面に微量存在するキャリアの電荷を中和し、キャリアと像担持体との付着力を低減させるようにしたものが提案されている。これによると、導電性ブラシによって像担持体上のキャリアを確実に除去することができるとともに、ブレード部位へのキャリアの到達を回避でき、ブレード部位での像担持体表面の傷付き現象をなくすことができるとされている。しかし、像担持体上のトナーの帶電量を増大させることは、トナーと感光体との静電的な付着力が増大し、円形度の高いトナーに対してもブレードクリーニングがしづらくなるという問題を含有している。

【0005】

また、特許文献2には、クリーニング装置にクリーニング用ブラシよりも感光体の回転方向の上流側であって、転写装置よりも感光体の回転方向下流側に配置されたブラシに直流電圧及び交流電圧を互いに重畠させてブラシに印加する直流電源及び交流電源を備えたものが提案されている。これによると、感光体の表面は残存した現像剤と同じ極性にし、現像剤の感光体への静電的付着力が弱めることができるためにクリーニング性が向上するとされている。しかし、この方法では、感光体の表面電位を反転させるために感光体の寿命に影響を与えてしまうおそれがあるといった不具合が考えられる。

【0006】

また、特許文献3には、クリーニングブレードのブレードエッジに混合粉体材料を塗布するようにしたものが提案されている。これによると、画像形成装置使用初期段階から像担持体とブレードエッジのニップに良好なトナーダムを形成させることができ、球形トナーが多量にブレードエッジに入力された場合でもブレードすり抜けの

5  
発生することができないとされている。しかし、トナー混合粉体材料をブレードの表面に均一に付着させることができず、耐久性の面からも困難な部分を含有していると考えられる。

## 【0007】

## 【特許文献1】

特開平5-107990号公報

## 【特許文献2】

特開平08-248849号公報

## 【特許文献3】

特開2000-267536号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上記の問題点に鑑みなされたものであり、高い平均円形度を有するトナーを用いて、クリーニング性、転写率が良く、高品位の画像を安定して得ることができるものである。この画像形成装置及びこれに用いるプロセスカートリッジ、トナーを提供することを課題とするものである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するために、請求項1に記載の発明は、潜像を形成する像担持体と、像担持体を帶電させる帶電装置と、像担持体上の潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像装置と、トナー像を転写ベルトにより搬送される記録部材に直接転写するか、または、転写ベルト上に1次転写した後記録部材に2次転写する転写装置と、クリーニングブレードとブラシ状ローラを配置するクリーニング装置とを備える画像形成装置において、前記トナーの平均円形度 $\Psi$ が、0.93～0.99であつて、前記像担持体の摩擦係数 $\mu_s$ が、摩擦係数 $\mu_s \leq 3.6 - 3.3 \times \text{平均円形度}\Psi$ の関係を満足する画像形成装置である。

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置は、ブラシ状ローラが500mN以上の圧力で棒状の脂肪酸金属塩を掻き取った後、像担持体に塗布する画像形成装置である。

請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置は、脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛である画像形成装置である。

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載の画像形成装置において、前記像担持体は、摩擦係数 $\mu_s$ が0.4～0.1の範囲にある画像形成装置である。

請求項5に記載の発明は、請求項2ないし4のいずれかに記載の画像形成装置において、前記クリーニング装置は、棒状の脂肪酸金属塩がフリッカーバーを兼ねる画像形成装置である。

## 【0010】

請求項6に記載の発明は、請求項1ないし5のいずれか

に記載の画像形成装置において、前記ブラシ状ローラは、導電性又は半導電性からなり、像担持体の潜像の現像を行う画像形成時に、像担持体上に残留するトナーの帶電極性と反対極性の直流電圧に交流電圧の重疊させたバイアス電圧を印加させる画像形成装置である。

請求項7に記載の発明は、請求項1ないし6のいずれかに記載の画像形成装置において、前記像担持体は、表面にフィラーを含む保護層を有する画像形成装置である。

請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の画像形成装置において、前記像担持体は、前記保護層に含まれるフィラーが、アルミナである画像形成装置である。

請求項9に記載の発明は、請求項1ないし8のいずれかに記載の画像形成装置において、前記帶電部材と前記像担持体の間で形成される間隙は、前記帶電部材がトナーと接触しない距離であつて、80μm以下である画像形成装置である。

## 【0011】

請求項10に記載の発明は、請求項1ないし9のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、体積平均粒径(D<sub>v</sub>)が3～8μmの範囲にあり、体積平均粒径(D<sub>v</sub>)と個数平均粒径(D<sub>n</sub>)との比(D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>)で定義される分散度が1.05～1.40の範囲にある画像形成装置である。

請求項11に記載の発明は、請求項1ないし10のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、形状係数SF-1で100～180の範囲にあり、かつ形状係数SF-2で100～180の範囲にある画像形成装置である。

請求項12に記載の発明は、請求項1ないし11のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、紡錘形状であり、長軸と短軸との比(r<sub>2</sub>/r<sub>1</sub>)が0.5～0.8の範囲で、厚さと短軸との比(r<sub>3</sub>/r<sub>2</sub>)が0.7～1.0の範囲であつて、長軸r<sub>1</sub> > 短軸r<sub>2</sub> > 厚さr<sub>3</sub>の関係を満足する画像形成装置である。

請求項13に記載の発明は、請求項1ないし12のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、窒素原子を含む官能基を有するポリエステルプレポリマー、ポリエステル、着色剤、離型剤を含むトナー組成物を水系媒体中で樹脂微粒子の存在下で架橋及び/又は伸長反応させるトナーである画像形成装置である。

請求項14に記載の発明は、請求項1ないし13のいずれかに記載の画像形成装置において、前記トナーは、そのトナーが、シリカ及び/又はチタニアが添加されている画像形成装置である。

## 【0012】

請求項15に記載の発明は、潜像を形成する像担持体と、帶電装置、現像装置、クリーニング装置の中から選択される1以上の装置とが一体に支持されて、画像形成装置に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、前記トナーは、平均円形度 $\Psi$ が、0.93～0.99であ

つて、前記像担持体の摩擦係数  $\mu_s$  との間で、摩擦係数  $\mu_s \leq 3.6 - 3.3 \times \text{平均円形度} \Psi$  の関係を満足するプロセスカートリッジである。

【0013】

請求項16に記載の発明は、潜像を形成する像担持体と、像担持体を帶電させる帶電装置と、像担持体上の潜像をトナーで現像してトナー像を形成する現像装置と、トナー像を転写ベルトにより搬送される記録部材に直接転写するか、または、転写ベルト上に1次転写した後記録部材に2次転写する転写装置と、クリーニングブレードとブラシ状ローラを配置するクリーニング装置14とを備える画像形成装置に用いられるトナーにおいて、前記トナーは、平均円形度  $\Psi$  が、0.93～0.99であつて、前記像担持体の摩擦係数  $\mu_s$  との間で、摩擦係数  $\mu_s \leq 3.6 - 3.3 \times \text{平均円形度} \Psi$  の関係を満足するトナーである。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

図1は、本発明の一実施形態である画像形成装置の構成を示す概略図である。図2は、図1における画像形成装置の画像形成部の構成を示す概略図である。この画像形成装置200は、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(K)の各色の画像を形成するための4つの画像形成部1Y、1M、1C、1Kを備える。画像形成部1Y、1M、1C、1Kは、それぞれ、像担持体11Y、11M、11C、11Kと、帶電装置12、現像装置13、クリーニング装置14とを備えている。また、各画像形成部1Y、1M、1C、1Kの配置は、各像担持体11Y、11M、11C、11Kの回転軸が平行になるように且つ記録部材100移動方向に所定のピッチで配列するように、設定されている。

【0015】

画像形成部1Y、1M、1C、1Kの上方には、光源、ポリゴンミラー、f-θレンズ、反射ミラー等を備え、画像データに基づいて各像担持体11Y、11M、11C、11Kの表面にレーザ光を走査しながら照射する光書込装置2が、下方には記録部材100を担持して各画像形成部1Y、1M、1C、1Kの転写部を通過するよう搬送する転写搬送ベルト60を有するベルト駆動装置としての転写装置6が配置されている。転写装置6の側方には定着装置7、排紙トレイ8等が備えられれている。定着装置7は、内部に発熱体を有する加熱ローラと従動ローラによって張架された定着ベルトと、内部に発熱体を有する加圧ローラとからなるベルト定着方式の定着装置7である。

画像形成装置200下部には、記録部材100が載置された給紙カセット3、4を備えている。また、画像形成装置200側面から手差しで給紙を行う手差しトレイM

Fが備えられている。この他、トナー補給容器TCが備えられ、図示していない廃トナーボトル、両面・反転ユニット、電源ユニットなども二点鎖線で示したスペースSの中に備えられている。

【0016】

画像形成部1は、図2に示すように、像担持体11、帶電装置12、図示されない現像装置13、クリーニング装置14が一体になっている。

10 また、この画像形成装置200に用いられるトナーとしては、平均円形度  $\Psi$  が0.93～0.99の範囲にある。トナーの平均円形度が0.93未満と低い場合は、高転写率又は転写によるチリのない高品位の画像が得られにくい。平均円形度が0.99を越えると、球形化処理に多くの時間が必要になり、また、分級で廃棄する量が増加して生産性が低くなり実用的ではない。

トナーの平均円形度は、光学的に粒子を検知して、投影面積の等しい相当円の周囲長で除した値である。具体的には、フロー式粒子像分析装置(FPIA-2100: 東亜医用電子株式会社製)を用いて、容器中に予め不純物を除去した水100～150mL中に分散剤として界面活性剤を0.1～0.5mLを加え、さらに、測定試料を0.1～9.5g程度を加える。試料を分散した懸濁液を超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、分散液濃度を3,000～10,000個/ $\mu$ Lにしてトナーの形状及び分布を測定する。

【0017】

30 このようなトナーは、乾式粉碎で製造されるトナーでは、熱的又は機械的に球形化処理する。熱的には、例えば、アトマイザーなどに熱気流とともにトナー母体粒子を噴霧することで球形化処理を行うことができる。また、機械的にはボールミル等の混合機に比重の軽いガラス等の混合媒体とともに投入して攪拌することで、球形化処理することができる。ただし、熱的球形化処理では凝集し粒径の大きいトナー母体粒子又は機械的球形化処理では微粉が発生するために再度の分級工程が必要になる。また、水系溶媒中で製造されるトナーでは、溶媒を除去する工程で強い攪拌を与えることで、形状を制御することができる。

【0018】

40 さらに、トナーの平均円形度  $\Psi$  と像担持体11の摩擦係数  $\mu_s$  との間では、摩擦係数  $\mu_s \leq 3.6 - 3.3 \times \text{平均円形度} \Psi$  の関係が成立する。

トナーの平均円形度が大きくなると、現像電界又は転写電界に忠実に対応して現像又は転写されるために高品位の画像が形成され、さらに、高転写率が得られる。しかし、その反面、像担持体11上のトナーは転がりやすくなり、クリーニングブレード141と像担持体11との間隙に潜り込んでしまうためクリーニング不良が発生することがある。また、像担持体11の摩擦係数が小さくなると、トナーとの付着力が小さくなり、高転写率が得

られる。さらに、像担持体11上に留まって回転するよりも小さな力で像担持体11から引き離すことができるために、クリーニング性が向上する。しかし、その反面、像担持体11上でのトナー像が磁気ブラシによる掻き取り力で後端がかすれるなどの画像の品位が低下する。

そこで、高品位の画像、高転写率とクリーニング性を向上させるために、トナーの平均円形度 $\Psi$ が0.93～0.99で、像担持体11の摩擦係数 $\mu_s$ が $\mu_s \leq 0.4$ であって、トナーの平均円形度 $\Psi$ と像担持体11の摩擦係数 $\mu_s$ との間では、摩擦係数 $\mu_s \leq 3.6 - 3.3 \times$ 平均円形度 $\Psi$ の関係が成立させることで、上述の問題点を解決することができた。摩擦係数 $\mu_s$ が、これよりも大きくなると、平均円形度が0.93～0.99のトナーで、クリーニング不良が発生する。

#### 【0019】

さらに、像担持体11の摩擦係数は、0.5以下、さらに、0.4～0.1の範囲にすることが好ましい。摩擦係数が0.5以下にすることで、クリーニングブレード141との摩擦が大きくなるのを抑え、クリーニングブレード141の変形又はめくれ、クリーニングブレード141の振動による鳴きの発生を抑制することができる。さらに、0.4以下、さらに0.3以下が一層好ましい。一方、摩擦係数が0.1未満になると、クリーニングブレード141との間で滑りすぎて像担持体11上のトナーのクリーニングブレード141をすり抜けるクリーニング不良が発生する。

#### 【0020】

ここで、像担持体11の摩擦係数は以下のように、オイラーベルト方式にて測定した。図3は、像担持体の摩擦係数の測定方法を説明するための図である。この場合、ベルトとして中厚の上質紙を紙すきが長手方向になるようにして像担持体11のドラム円周1/4に張架し、ベルトの一方に例えば0.98N(100g)の荷重を掛け、他方にフォースゲージを設置してフォースゲージを引っ張り、ベルトが移動した時点での荷重を読み取って、摩擦係数 $\mu_s = 2/\pi \times 1n (F/0.98)$  (ただし、 $\mu$  : 静止摩擦係数、F : 測定値) に代入して算出する。なお、この画像形成装置200における像担持体11の摩擦係数は、画像形成によって定常状態になったときの値をいう。これは、像担持体11の摩擦係数は、画像形成装置200に配設される他の装置の影響を受けるために、画像形成直後の摩擦係数の値から変化する。しかし、A4版記録紙で1,000枚程度の画像形成により摩擦係数の値はほぼ一定の値となる。したがって、ここにいう摩擦係数とは、この定常状態における一定になったときの摩擦係数をいう。

#### 【0021】

この画像形成装置200におけるクリーニング装置14は、クリーニングブレード141、ブラシ状ローラ14

4、廃トナー回収コイル148を配設する。クリーニングブレード141及びブラシ状ローラ144は、転写後に残留する像担持体11上のトナーをクリーニングする。

クリーニングブレード141の材質は、フッ素ゴム、シリコーンゴム、ウレタンゴム等のエラストマーを用いる。特に、ウレタンゴムを含むウレタンエラストマーが、耐摩耗性、耐オゾン性、耐汚染性の観点から好ましい。さらに、クリーニングブレード141は、支持部材149に貼着してクリーニング装置14に配設される。支持部材149は特に限定されないが、金属、プラスチック、セラミック等を用いることができる。支持部材149にある程度の強度がかかるため金属板が好ましく、特に、SUS等の鋼板、アルミニウム板、リン青銅等の銅板を用いることが好ましい。クリーニングブレード141を支持部材149に貼着する方法としては、支持部材149に接着剤を塗布し貼り合わせ加熱又は加圧して接着する方法等を用いることができる。さらに、この支持部材に係合するブレード加圧スプリング142によつて、ブレード回動支点143を中心回動可能になっており、一定の圧力で像担持体11に付勢される。

#### 【0022】

ウレタンエラストマーに、さらに、補強剤(カーボンブラック、クレー)、軟化剤(パラフィンオイル)、耐熱性向上剤(三酸化アンチモン)、着色剤(酸化チタン)を加えることができる。このクリーニングブレード141は、以下のようにして製造される。クリーニングブレード141用の成形型を準備し、ポリイソシアネートとポリオールと硬化剤とを容器内で混合攪拌し、調製する。これを、成形型内に注入し、熱をかけて硬化反応させて硬化させ、次いで脱型して、ウレタンゴム組成物を得る。このウレタンゴム組成物を切断等によりブレード状に切断し、端部を加工してブレード状の成形品を製造する。

#### 【0023】

また、このクリーニング装置14におけるクリーニングブレード141は、硬度(JIS-A)が、6.5～8.5度の範囲が好ましい。硬度が6.5未満ではクリーニングブレード141の変形が大きくトナー等のクリーニングが困難になり、硬度が8.5を越えるとクリーニングブレード141先端に割れが発生することがある。クリーニングブレード141は、厚さが0.8～3.0mmで、突き出し量が3～15mmの範囲にあることが好ましい。また、このクリーニング装置14におけるクリーニングブレード141は、均一な当接角度と当接圧を維持するために、支持部材149に固定又は一体成形されていすることが好ましい。

さらに、クリーニング装置14に備えるときのクリーニングブレード141の当接圧は、1.0～6.0g/cm<sup>2</sup>の範囲にあることが好ましい。当接圧が1.0g/cm<sup>2</sup>

未満では2μm未満のトナーのクリーニングが困難であり、60g f/cmを越えるとクリーニングブレード先端がめくれたりやバウンディングが生じやすくなり、ビビリ等のクリーニング不良が生じやすくなつて、クリーニング性が低下する。当接角度は、当接位置の接線から5~25度の範囲になることが好ましい。当接角度が5度未満ではトナーのすり抜けによるクリーニング不良が発生しやすく、25度を越えるとクリーニング時にブレードまぐれが生じることがある。クリーニングブレード141の像担持体11への食い込み量は、0.1~2.0mmの範囲にあることが好ましい。0.1mm未満では、クリーニングブレード141と像担持体11の接触する面積が小さく、トナーがすり抜けるクリーニング不良が生じ、2.0mmを越えると像担持体11との摩擦力が大きくなりブレードまぐれやバウンディングが生じやすくなる。また、ブレードの振動による鳴き、ビビリ等のクリーニング不良が生ずる。

#### 【0024】

また、この画像形成装置200に配設されるクリーニング装置14は、ブラシ状ローラ144を備え、像担持体11の残留トナーをクリーニングする。トナー像を記録部材100に転写した後に、像担持体11表面に付着した残留トナーのクリーニングを行い、クリーニング不良の発生を防止する。さらに、ブラシ状ローラ144によつてクリーニングされた残留トナーは、フリッカによって除去され、本体カバー6内部に溜まつた除去トナーを回収コイル148によって廃トナーとして廃トナーボトルに蓄える。ブラシ状ローラ144は、電極を兼ねる金属製の芯金にブラシの長さ5.0(mm)、太さ3デニールの導電性又は半導電性の樹脂纖維を200,000(本/inch<sup>2</sup>)となるようにパイル地にしたテープをスパイラル状に巻き付ける。ブラシ状ローラ144は、像担持体11の回動方向とは同方向に所定の周速度をもつて接触しながら回動するようになつてゐる。ブラシの樹脂纖維としては、ナイロン樹脂の他に、ポリエチル樹脂、ポリプロピレン等が挙げらる。耐久性、効果の持続性の点からナイロン樹脂製のものが好ましい。また、電気抵抗の調整のために、カーボンブラック、銅又はアルミニウム等の金属粉末を添加する。ブラシの植毛形態には大別して直毛状とループ状があり、効果の面で多少の違いがあるもののいずれも使用可能である。

#### 【0025】

また、ブラシ状ローラ144の芯金には電源から電圧が印加されるようになつており、静電的な力によりクリーニングを行うことができる。これによつて、残留トナーのクリーニングを効率的に行うことができる。

像担持体11上の潜像の現像を行う画像形成時には、像担持体11上に残留するトナーの帶電極性と反対の極性を有した所定の直流電圧に交流電圧の重疊させたバイアス電圧を印加して、残留トナーを静電的にブラシ状ロー

ラ144に付着させてクリーニングする。また、非画像形成時には、ブラシ状ローラ144に残留トナーの極性とは反対の極性を有した所定の直流電圧を印加するようになつてゐる。これにより、トナーの量が少ないときは、像担持体11に対して印加するバイアス電圧を必要最小限に抑え、像担持体11の長寿命化を図ることができる。

#### 【0026】

また、このブラシ状ローラ144は、図2に示すように、500mN以上の圧力を掛けた固化されて棒状にした脂肪酸金属塩のコーティングバー145に衝突させて、ブラシに脂肪酸金属塩をこすりつけて、ブラシ状ローラ144を回動させて、次に、像担持体11に衝突させて、像担持体11に脂肪酸金属を塗布する。衝突させる方向は、同一方向の回転で行うことが好ましい。ブラシから像担持体11に塗布された脂肪酸金属塩は、クリーニングブレード141で押圧されてクリーニングブレード141と像担持体11表面に一様な膜を形成する。摩擦する双方に脂肪酸金属塩の膜を形成することで摩耗することなく、なめらかに滑らせることができる。この塗布する脂肪酸金属塩の量によって、像担持体11の摩擦係数を調整することができる。さらに、膜の一部は、トナーに付着してクリーニングされ、クリーニング装置14に廃トナーとして回収される。したがつて、像担持体11の摩擦係数を保つためには、一定量の脂肪酸金属塩を供給しなければならない。

また、500mN未満では、ブラシ状ローラ144につく脂肪酸金属塩の量が少ないために、像担持体11表面に塗布される脂肪酸金属塩の量が少なく、像担持体11の摩擦係数を下げることができない。そこで、コーティングバー145を、図2に示すように、バー加圧スプリング147を設けて、ブラシ状ローラ144に押しつけ、500mN以上の圧力で接触させて、脂肪酸金属塩を像担持体11に塗布する。

#### 【0027】

脂肪酸金属塩としては、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘプタコサン酸、モントン酸、メリシン酸、ラクセル酸などが挙げられる。また、それらの金属塩としてはアルミニウム、マンガン、コバルト、鉛、カルシウム、クロム、銅、鉄、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、リチウム、ナトリウム、ストロンチウムなどが挙げられる。なかでもパルミチン酸金属塩、たとえばパルミチン酸アルミニウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウムなど、またステアリン酸金属塩、たとえばステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸鉛などが挙げられる。特に、劈開性が大きく、摩擦係数を低減させるステアリン酸亜鉛が好ましい。

## 【0028】

また、ブラシ状ローラ144には、ブラシ状ローラスクレーパが当接されていて、このスクレーパは、ブラシ状ローラ144に対して所定の侵入量で配置され、クリーニングローラ2が像担持体11から除去した残留トナーをブラシ状ローラ144から搔き落すフリッカーの役目を果たしている。スクレーパブレード4は、厚さ0.2 (mm)、自由長4 (mm)のシート状のPETシートを用いる。

## 【0029】

ここでは、ブラシ状ローラスクレーパを設けずに、固化された脂肪酸金属塩のコーティングバー145をフリッカーとして用いることができる。図4は、コーティングバーとブラシ状ローラの構成を示す概略図である。コーティングバー145のブラシ状ローラ144に対して侵入量(1)を大きくすると、ブラシ状ローラ144の負荷が大きく、初期的にはトナーのクリーニング性が良好であるが、毛倒れが発生して耐久性が低下する。逆に、コーティングバー145のブラシ状ローラ144に対して侵入量(1)を小さくすると、ブラシ状ローラ144内のトナーのクリーニング性が悪く、初期的にクリーニング不良などの問題が発生する。ブラシ状ローラ144に対しての侵入量(1)は、これらの問題のない範囲で適宜決定する。

## 【0030】

また、この画像形成装置200は、前記像担持体11が表面にフィラーを含む保護層114を有する。図5は、本発明の積層型像担持体の構成を示す概略断面図である。導電性支持体111上に電荷発生材料を主成分とする電荷発生層112と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層113とからなる感光層115が積層形成されている。また、表層として保護層114が形成されている。像担持体11の保護層は、感光層115の保護及び耐久性の向上を目的に、フィラーを含有する。保護層114に添加するフィラーとしては酸化チタン、シリカ、アルミナ、マグネシア等の白色金属酸化物の微粉末を用いることができる。この中でも、特にアルミナが好ましい。このようにフィラーを含有させることで、樹脂による保護層114の強度・硬度を高くして、押圧されたクリーニングブレード141との間のトナーによる研摩を抑えることができる。さらに、像担持体11表面である保護層114上には脂肪酸金属塩が塗布されて摩擦係数を低くすることで、トナーが滑りやすくなり研磨力を小さくすることで、像担持体11の寿命を延ばすことができる。

## 【0031】

また、フィラーの平均粒径は、0.1～0.8 μmの範囲であることが好ましい。フィラーの平均粒径が大きすぎる場合には、露光光が保護層114で散乱されるため、解像力が低下し画像品質が低下する。また、フィラ

ーの平均粒径が小さすぎると、保護層の強度・硬度が高くすることができず、耐摩耗性を向上させることができない。また、白色度が大きい方が、レーザ光の減衰を少なくすることができる。

保護層114に添加されるフィラーの量は、好ましくは10～40wt%，より好ましくは20～30wt%である。フィラーの量が、10wt%未満では摩耗が大きく耐久性に劣り、40wt%を越えると、レーザ光の減衰が大きくなり感度低下、また、電気抵抗が大きくなる

10 ことで電位減衰が小さくなり、残留電位が上昇するため望ましくない。

保護層114は、フィラーとバインダー樹脂を適当な溶媒を用いて分散し、分散液をスプレーコート法により感光層115上に塗布することで形成できる。保護層114に用いるバインダー樹脂、溶媒としては、電荷輸送層113と同様の材料を使用することができる。保護層114の膜厚は、3～10 μmが望ましい。保護層114には、電荷輸送材料や、酸化防止剤等を添加することもできる。

20 【0032】

保護層114の他に、導電性支持体111は、体積抵抗 $10^{10} \Omega \text{ cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属を管状に加工したもの、あるいはニッケル等の金属をエンドレスベルト状に加工したもの等が用いられる。

電荷発生層112は、電荷発生材料を主成分とする層であり、電荷発生材料の代表的なものとしては、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、フタロシアニン系顔料等が挙げられる。これらの電荷発生材料をポリカ

30 ボネート等のバインダー樹脂とともに、テトラヒドロフラン、シクロヘキサン等の溶媒を用いて分散し、分散液を塗布することにより形成する。塗布は、浸漬塗工法やスプレーコート法等により行う。電荷発生層112の膜厚は、通常は0.01～5 μm、好ましくは0.1～2 μmである。

【0033】

電荷輸送層113は、電荷輸送材料及びバインダー樹脂をテトラヒドロフラン、トルエン、ジクロルエタン等の適当な溶剤に溶解しない分散し、これを塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤やレベ

40 リング剤等を添加することもできる。電荷輸送材料として、クロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン等の電子輸送材料とオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体、フェニルヒドラン類、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体等の正孔輸送材料とが挙げられる。

電荷輸送材料と共に電荷輸送層113に使用されるバインダー樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性又は熱硬化

50

性樹脂が挙げられる。電荷輸送層113の厚さは、5～30μmの範囲で所望の感光体特性に応じて適宜選択すればよい。

また、像担持体11には、導電性支持体111と感光層115との間に下引き層を形成することができる。

#### 【0034】

また、この画像形成装置200は、帯電部材としての帯電ローラ121と像担持体11の間で形成される間隙は、接触しない距離であって、80μm以下にする。図6は、像担持体と帯電部材の構成を示す概略図である。帯電ローラ121の形状は、特に限定されず、半円柱状で固定されて配設されていても良い。また、帯電ローラ121の形状が円柱状で、両端をギア又は軸受で回転可能に支持されていても良い。このように、帯電ローラ121は、像担持体11への最近接部から、像担持体11移動方向の上下流に漸次離間する局面で形成されると、像担持体11をより均一に帯電させることができる。とくに、円柱状の形状で、曲面を有することで均一な像担持体11の帯電が可能になる。

#### 【0035】

像担持体11上に現像後に残留するトナーは、像担持体11に対向して設けられるクリーニング装置14によりクリーニングされるが、完全に除去するのは困難であり、極わずかのトナーがクリーニング装置14を通過し、帯電装置12へと搬送されてくる。像担持体11上に脂肪酸金属塩の膜が形成されており、トナーが像担持体11に押圧されているクリーニングブレード141をすり抜けるときに、トナー表面に脂肪酸金属塩が付着する。トナーの粒径が間隙Gより大きいと、トナーと帯電ローラ121が接触して、帯電ローラ121表面に脂肪酸金属塩が付着する。帯電ローラ121表面に不均一に脂肪酸金属塩が付着し、放電むらが発生し、形成される画像は濃度むら等の異常画像になる。従って、間隙Gは、画像形成装置200に用いられるトナーの最大粒径よりも大きいことが好ましい。

また、帯電ローラ121と像担持体11により形成される空間が狭くなり、放電空間で形成された放電生成物はこの空間内に滞留するために、画像形成後も放電空間に多量に残留し、像担持体11の経時劣化を促進する原因になる。従って、放電エネルギーを小さくして放電生成物の生成を少なくし、かつ、空気が滞留しない程度の空間を形成することが好ましい。そのために、間隙Gは、80μm以下であって、20～50μmの範囲にすることが好ましく、少なくとも、用いられるトナーの最大粒径よりも大きいことが好ましい。

#### 【0036】

帯電ローラ121は、中心に金属製芯金による軸部、その外側に中抵抗層と最外層に表面層とを有する本体部からなる構造をしている。軸部は、例えば、直徑が8～20mmのステンレス、アルミニウムの高い剛性と導電性

を有している金属製又は $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、好ましくは $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で高い剛性を有する導電性の樹脂等で構成される。中抵抗層は、 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率で、1～2mm程度の厚さにすることが好ましい。表面層は、 $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率で、10μm程度の厚さが好ましい。表面層の体積抵抗率は、中抵抗層の電気抵抗率より高くすることが好ましい。

#### 【0037】

10 また、本発明の画像形成装置は、トナーの体積平均粒径Dvは、小さい方が細線再現性を向上させることができるために、大きくとも8μm以下のトナーを用いる。しかし、粒径が小さくなるとクリーニング性が低下するために、小さくとも3μm以上が好ましい。特に、2μm以下のトナーが20%以上存在すると、磁性キャリア又は現像ローラの表面に現像されにくい微小粒径のトナーが多くなるために、その他のトナーにおける磁性キャリアまたは現像ローラとの接触・摩擦が不十分となり逆帶電性トナーが多くなり、地肌汚れが生じ画像品位が低下する。

#### 【0038】

また、体積平均粒径Dvと数平均粒径Dnとの比(Dv/Dn)で表される粒径分布は、1.05～1.40の範囲であることが好ましい。粒径分布をシャープにすることで、トナー帶電量分布が均一になり、地肌かぶりの少なくすることができる。Dv/Dnが1.40を越えると、トナーの帶電量分布も広くなるために高品位な画像を得るのが困難になる。Dv/Dnが1.05未満にするには、製造が困難であり、実用的ではない。トナーの粒径は、コールターカウンターマルチサイザー(コールター社製)を用いて、測定するトナーの粒径に対応させて測定用穴の大きさが50μmのアーチャーを選択して用い、50,000個の粒子の粒径の平均を測定することによって行った。

#### 【0039】

また、トナーは、円形度のうち形状係数SF-1が100以上180以下の範囲にあり、形状係数SF-2が100以上180以下の範囲にあることが好ましい。図7は、形状係数SF-1、形状係数SF-2を説明するためにトナーの形状を模式的に表した図である。形状係数SF-1は、トナー形状の丸さの割合を示すものであり、下記式(2)で表される。トナーを2次元平面に投影してできる形状の最大長MX LNGの二乗を図形面積AREAで除して、 $100\pi/4$ を乗じた値である。

$$SF-1 = \{ (MX LNG)^2 / AREA \} \times (100\pi/4) \dots \text{式(2)}$$

SF-1の値が100の場合トナーの形状は真球となり、SF-1の値が大きくなるほど不定形になる。

また、形状係数SF-2は、トナーの形状の凹凸の割合を示すものであり、下記式(3)で表される。トナーを

2次元平面に投影してできる図形の周長 PERI の二乗を図形面積 AREA で除して、 $100\pi/4$  を乗じた値である。

$$SF-2 = \{ (PERI)^2 / AREA \} \times (100\pi/4) \dots \text{式 (3)}$$

SF-2 の値が 100 の場合トナー表面に凹凸が存在しなくなり、SF-2 の値が大きくなるほどトナー表面の凹凸が顕著になる。

形状係数の測定は、具体的には、走査型電子顕微鏡 (S-800: 日立製作所製) でトナーの写真を撮り、これを画像解析装置 (LUSEX 3: ニレコ社製) に導入して解析して計算した。

#### 【0040】

トナーの形状が球形に近くなると、トナーとトナー又は像担持体 1 1との接触が点接触になるために、トナー同士の吸着力が弱くなり、その結果流動性が高くなり、また、トナーと像担持体 1 1との吸着力が弱くなつて、転写率が高くなる。しかし、クリーニングブレード 1 4 1 と像担持体 1 1の間隙に入り込んで、クリーニングブレード 1 4 1 がトナーの上を容易に通過するようになる。したがつて、トナーの形状係数 SF-1 と SF-2 は 1 0 0 以上がよい。また、SF-1 と SF-2 が大きくなると、画像上にトナーが散つてしまい画像品位が低下する。このために、SF-1 は 1 8 0 を越えない方が好ましく、SF-2 は 1 8 0 を越えない方が好ましい。

#### 【0041】

さらに、この画像形成装置 200 に用いるトナーは、紡錘形状を有するものであつてもよい。図 7 は、本発明のトナーの外形形状を示す概略図であり、図 7 (a) はトナーの外観であり、図 7 (b) はトナーの断面図である。図 7 (a) では、X 軸がトナーの最も長い軸の長軸 r 1 を、Y 軸が次に長い軸の短軸 r 2 を、Z 軸に最も短い軸の厚さ r 3 を表し、長軸 r 1 > 短軸 r 2 ≥ 厚さ r 3 の関係を有している。

このトナーは、長軸と短軸との比 (r 2 / r 1) が 0.5 ~ 0.8 で、厚さと短軸との比 (r 3 / r 2) が 0.7 ~ 1.0 で表される紡錘形状を有している。長軸と短軸との比 (r 2 / r 1) が 0.5 未満では、真球形状から離れるためにクリーニング性が高いが、ドット再現性および転写効率が劣るため高品位な画像が得られにくく。

長軸と短軸との比 (r 2 / r 1) が 0.8 を越えると、球形に近づくために、低温低湿の環境下では、特に、クリーニング不良が発生することがある。また、厚さと短軸との比 (r 3 / r 2) が 0.7 未満では、扁平形状に近く、不定形トナーのようにチリは少ないが、球形トナーのような高転写率は得られない。特に、厚さと短軸との比 (r 3 / r 2) が 1.0 では、長軸を回転軸とする回転体となる。これに近い紡錘形状にすることで不定形・扁平形状でもなく真球形状でもない形状であつて、双

方の形状が有する摩擦帶電性、ドット再現性、転写効率、チリ防止、クリーニング性の全てを満足する形状となる。

#### 【0042】

この紡錘形状トナーは、トナーの長軸 r 1 の平均値が 5 ~ 9  $\mu\text{m}$  の範囲であつて、短軸 r 2 の平均値が 2 ~ 6  $\mu\text{m}$  の範囲であつて、かつ、厚さ r 3 の平均値が 2 ~ 6  $\mu\text{m}$  の範囲で、長軸 r 1 > 短軸 r 2 ≥ 厚さ r 3 の関係を満足することが好ましい。

10 トナーの長軸 r 1 が 5  $\mu\text{m}$  未満では、クリーニング性が低くなりクリーニングブレード 1 4 1 によるクリーニングが困難である。トナーの長軸 r 1 が 9  $\mu\text{m}$  を越えると、磁性キャリアと混合する際に粉碎されることがある。粉碎された微粒径トナーが磁性キャリア表面に付着すると、他のトナーとの摩擦帶電を阻害するためにトナー帶電量分布が広くなり、かぶり等の地肌汚れが発生する。前述した粉碎される現象は磁性キャリアにかえて現像ローラでも発生する。トナーの短軸 r 2 が 2  $\mu\text{m}$  未満では、現像における細線再現性及び転写における転写率が低くなる。また、磁性キャリアと混合する際に粉碎されやすくなる。トナーの短軸 r 2 が 6  $\mu\text{m}$  を越えると、クリーニング性が低くなりクリーニングブレード 1 4 1 によるクリーニングが困難である。また、トナーの厚さ r 3 が 2  $\mu\text{m}$  未満では、磁性キャリアと混合する際に粉碎されやすくなる。トナーの厚さ r 3 が 6  $\mu\text{m}$  を越えると、真球形状に近くなるために、静電現像方式・静電転写方式でチリ等の画質劣化が発生することがある。

20 なお、これまでのトナーの大きさは、走査型電子顕微鏡 (SEM) で、視野の角度を変え、その場観察しながら測定した。

#### 【0043】

トナーの形状は、製造方法により制御することができる。例えば、乾式粉碎法によるトナーは、トナー表面も凹凸で、トナー形状が一定しない不定形になっている。この乾式粉碎法トナーであつても、機械的又は熱的処理を加えることで真球に近いトナーにすることができる。懸濁重合法、乳化重合法により液滴を形成してトナーを製造する方法によるトナーは、表面が滑らかで、真球形に近い形状になることが多い。初めに微粒径トナーを製造し、これを凝集させることでジャガイモ形状のように凸凹のある不定形にすることができ、また、溶媒中の反応途中で攪拌して剪断力を加えることで楕円又は扁平形状にすることができます。

40 真球形状のトナーはクリーニング性が低い。これは、トナー表面が滑らかであることから像担持体 1 1 上のトナーは転がりやすく、クリーニングブレード 1 4 1 と像担持体 1 1との間隙に潜り込んでしまうためである。特に、湿式重合法による真球形状のトナーはその表面に凸凹が少ないために、クリーニング不良が生じることがある。この点で、紡錘形状のトナーにすることで、球形トナーに

比べ、像担持体11上で転がりやすい回転軸(図7のX軸)が限定されているためクリーニングの容易なトナーを得ることができる。

## 【0044】

また、静電転写方式では、像担持体11上の真球形状のトナーは、その表面が滑らかで、粉体流動性がよく、かつトナー粒子同士、あるいはトナー粒子と像担持体11との付着力が小さいことから、電気力線の影響を受けやすく、また、電気力線に沿って忠実に転写しやすいために転写率が高くなる。しかし、記録部材100が像担持体11から離れる時に、像担持体11と記録部材100の間に高電界が生じ(バースト現象)、記録部材100及び像担持体11上のトナーが乱されて、記録部材100上にトナーのチリが発生する。電気力線の影響を受けやすい真球トナーは、チリの発生が多く発生し画像品位を低下させる。

また、不定形トナー及び扁平トナーでは、凸凹があつてトナーの電気力線の影響を受けにくく、電気力線に沿つて転移しにくいために転写率が低くなる。しかし、トナー粒子同士の付着力が大きく、記録部材100に転移したトナードットは外力などによって壊れにくく、バースト現象によるチリの発生が抑えられる。

紡錘形状のトナーは、その表面は滑らかで適度な流動性をもつために電気力線の影響を受けやすく電気力線に沿つて忠実に転移しやすいために転写率が高くなる。さらに、紡錘形状では、転がりやすい回転軸が限られているため、バースト現象によって記録部材100上のトナードットからトナー粒子が飛び散りにくいため、高品位の画像を得ることができる。

## 【0045】

また、静電現像方式では、磁性キャリアあるいは現像ローラ上の真球形状のトナーでは、電気力線の影響を受けやすく、また、静電潜像の電気力線に沿って忠実に現像される。微小な潜像ドットを再現する際には緻密で均一なトナー配置をとりやすいために細線再現性が高くなるが、接触現像方式では、像担持体11上の現像されたトナーは磁気ブラシあるいは現像ローラで摺擦されて動いてしまうためにチリ等の画質劣化が発生しやすい。

磁性キャリアあるいは現像ローラ上の不定形トナー及び扁平トナーでは、粉体流動性が悪く、潜像の電気力線が個々のトナー粒子に対して、スムースに作用しないことから、現像時にトナードットを形成する際に整然と配置されないために忠実な現像が困難で細線再現性が低い。紡錘形状トナーは、適度に調整された粉体流動性を持つことから、静電潜像の電気力線に沿って忠実に現像するために細線再現性が高く、像担持体11上の現像されたトナーは磁気ブラシあるいは現像ローラで摺擦されても動きにくいので、チリ等の画質劣化の少ない高品位の画像を得ることができる。

## 【0046】

このトナーは、トナーの表面にその表面を保護する物質が固定されていることが必要である。このトナーの形状は紡錘形状であり、転がりやすい回転軸が限られており、図7でいうX軸となる。よって、キャリアまたは現像ローラ上、あるいは像担持体11上で、このトナーはもっぱらX軸によって回転することになる。よって、図7の斜線を引いた部分が他との接触によって劣化しやすいという課題があった。具体的には、トナーの劣化した部分から、ワックスのような低軟化物質がしみだして、キャリア、現像ローラ、像担持体11、接触帶電手段を汚染させてしまうことになる。そこでトナー表面を保護するためのトナー表面を保護する保護物質として、ホウ素、けい素、チタン、ジルコニウム、タンゲステンの炭化物、チタン、ホウ素、ジルコニウムの窒化物等の硬質材料粉末があげられる。これらのトナー表面保護物質は、トナー表面に固定することで、トナー表面保護物質がトナー表面から遊離して、キャリア、現像ローラ、像担持体11、接触帶電手段等に付着したり、それらを傷つけたるのを防止する。そのためには、一般的な外添剤混合装置(条件)よりも強い外力を与えなければならない。

本発明では、トナー表面を保護する保護物質として、上記以外に、荷電制御剤を使用することができる。トナーの表面を保護するのと同時に、トナーの表面に積極的に摩擦帶電機能を持たせて、摩擦帶電の安定化が図れるからである。これらを併せて使用しても良い。

## 【0047】

また、以下にこのトナーの構成と構成する材料について説明する。

30 このトナーは、表面に荷電制御剤が被覆固着されているが、トナーバインダー、着色剤、離型剤を有するトナーであつて、トナー表面近傍に離型剤が存在し、表面に荷電制御剤とともに有機微粒子が被覆固着され、かつ、表面に外添剤が添加されていることが好ましい。

トナーバインダーとしては、変性されたポリエステルを用いることが好ましい。変性ポリエステルとしてはポリスチル樹脂中にエステル結合以外の結合基が存在したり、またポリエステル樹脂中に構成の異なる樹脂成分が共有結合、イオン結合などで結合した状態をさす。例えばポリエステル末端をエステル結合以外のもので反応させたもの。具体的には末端に酸基、水酸基と反応するイソシアネート基などの官能基を導入し活性水素化合物とさらに反応させ末端を変性したものさす。

## 【0048】

変性されたポリエステル(i)としては、イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)とアミン類(B)との反応物などが挙げられる。イソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー(A)としては、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の重総合物で

かつ活性水素基を有するポリエステルをさらにポリイソシアネート(3)と反応させた物などが挙げられる。上記ポリエステルの有する活性水素基としては、水酸基(アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基)、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基などが挙げられ、これらのうち好ましいものはアルコール性水酸基である。

## 【0049】

ポリオール(1)としては、ジオール(1-1)および3価以上のポリオール(1-2)が挙げられ、(1-1)単独、または(1-1)と少量の(1-2)の混合物が好ましい。ジオール(1-1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(1-2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；3価以上のフェノール類(トリスフェノールPA、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記3価以上のポリフェノール類のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。

## 【0050】

ポリカルボン酸(2)としては、ジカルボン酸(2-1)および3価以上のポリカルボン酸(2-2)が挙げられ、(2-1)単独、および(2-1)と少量の(2-2)の混合物が好ましい。ジカルボン酸(2-1)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマール酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好まし

いものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(2-2)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ポリカルボン酸(2)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてポリオール(1)と反応させてもよい。

10 ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1～1/1、好ましくは1.5/1～1/1、さらに好ましくは1.3/1～1.02/1である。

## 【0051】

ポリイソシアネート(3)としては、脂肪族ポリイソシアネート(テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメルカプロエートなど)；脂環式ポリイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど)；芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど)；芳香脂肪族ジイソシアネート(α,α',α'-テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど)；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カブロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。

ポリイソシアネート(3)の比率は、イソシアネート基[NCO]と、水酸基を有するポリエステルの水酸基[OH]の当量比[NCO]/[OH]として、通常5/1～1/1、好ましくは4/1～1.2/1、さらに好ましくは2.5/1～1.5/1である。[NCO]/[OH]が5を超えると低温定着性が悪化する。[NCO]のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。末端にイソシアネート基を有するプレポリマー(A)中のポリイソシアネート(3)構成成分の含有量は、通常0.5～40wt%、好ましくは1～30wt%

40 %、さらに好ましくは2～20wt%である。0.5wt%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、40wt%を超えると低温定着性が悪化する。

## 【0052】

イソシアネート基を有するプレポリマー(A)中の1分子当たりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5～3個、さらに好ましくは、平均1.8～2.5個である。1分子当たり1個未満では、ウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、

50 耐ホットオフセット性が悪化する。

アミン類 (B) としては、ジアミン (B 1) 、3 個以上 のポリアミン (B 2) 、アミノアルコール (B 3) 、アミノメルカプタン (B 4) 、アミノ酸 (B 5) 、および B 1～B 5 のアミノ基をブロックしたもの (B 6) など が挙げられる。ジアミン (B 1) としては、芳香族ジアミン (フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4'ジアミノジフェニルメタンなど) ; 脂環式ジアミン (4, 4'ジアミノ-3, 3'ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど) ; および脂肪族ジアミン (エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど) などが挙げられる。3 個以上のポリアミン (B 2) としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール (B 3) としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン (B 4) としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸 (B 5) としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。B 1～B 5 のアミノ基をブロックしたもの (B 6) としては、前記 B 1～B 5 のアミン類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類 (B) のうち好ましいものは、B 1 および B 1 と少量の B 2 の混合物である。

## 【0053】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステルの分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど) 、およびそれらをブロックしたもの (ケチミン化合物) などが挙げられる。アミン類 (B) の比率は、イソシアネート基を有するプレポリマー (A) 中のイソシアネート基 [NCO] と、アミン類 (B) 中のアミノ基 [NH<sub>x</sub>] の当量比 [NCO] / [NH<sub>x</sub>] として、通常 1/2～2/1、好ましくは 1.5/1～1/1.5、さらに好ましくは 1.2/1～1/1.2 である。[NCO] / [NH<sub>x</sub>] が 2 を超えたり 1/2 未満では、ウレア変性ポリエステル (i) の分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 100/0～10/90 であり、好ましくは 80/20～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70 である。ウレア結合のモル比が 10% 未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

## 【0054】

このウレア変性ポリエステル (i) は、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステル (i) の重量平均分子量は、通常 10,000 以上、好ましくは 20,000～10,000,000 、さらに好ましくは 30,000～1,000,000 である。この時のピーク分子量は 1,000～10,000 で 1,000 未満では伸長反応にくくトナーの弹性が少なくその結果耐ホットオフセット性が悪化する。また 10,000 以上では定着性の低下や粒子化や粉碎において製造上の課題が高くなる。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステル (ii) を用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。ウレア変性ポリエステル (i) 単独の場合は、数平均分子量は、通常 20,000 以下、好ましくは 1,000～10,000、さらに好ましくは 2,000～8,000 である。20,000 を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

## 【0055】

このトナーは、ウレア結合で変性されたポリエステル (i) 単独使用だけでなく、このポリエステル (i) と共に変性されていないポリエステル (ii) をトナーバインダー成分として含有させることもできる。ポリエステル (ii) を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。ポリエステル (ii) としては、ポリエステル (i) のポリエステル成分と同様なポリオール (1) とポリカルボン酸 (2) との重縮合物などが挙げられ、好ましいものもポリエステル (i) と同様である。また、ポリエステル (ii) は無変性のポリエステルだけでなく、ウレア結合以外の化学結合で変性されているものでもよく、例えばウレタン結合で変性されてもよい。ポリエステル (i) とポリエステル (ii) は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、ポリエステル (i) のポリエステル成分とポリエステル (ii) は類似の組成が好ましい。ポリエステル (i) を含有させる場合ポリエステル (i) とポリエステル (ii) の重量比は、通常 5/95～80/20、好ましくは 5/95～30/70、さらに好ましくは 5/95～25/75、特に好ましくは 7/93～20/80 である。ポリエステル (i) の重量比が 5 wt % 未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。ポリエステル (i) のピーク分子量は、通常 1,000～10,000、好ましくは 2,000～8,000、さらに好ましくは 2,000～5,000 である。1,000 未満では耐熱保存性が悪化し、10,000 を超えると低温定着性が悪化する。ポリエステル (ii) の水酸基価は 5

以上であることが好ましく、さらに好ましくは10~120、特に好ましくは20~80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。ポリエステル(i)の酸価は1~5好ましくは2~4である。離型剤に高酸価ワックスを使用するためバインダーは低酸価バインダーが帶電や高体積抵抗につながるので2成分トナーにはマッチしやすい。

## 【0056】

このトナーは、トナーバインダーのガラス転移点( $T_g$ )は40~70°C、好ましくは55~65°Cである。ガラス転移点が40°C未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、ガラス転移点が70°Cを超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。

## 【0057】

また、このトナーは、トナー表面近傍に離型剤が存在することが好ましい。これは、トナーバインダー、特に、変性されたポリエステルにおける極性基の結合部分が離型剤との界面において負吸着を起こし、極性の低い離型剤を安定して分散させることができる。さらに、特に、トナー組成物を有機溶剤に溶解／又は分散し、水系媒体中で分散させてトナー粒子を得る場合に、極性の高い結合部分が水と若干の親和性を示してトナー表面付近に選択的に移行するものの、離型剤粒子が表面に露出するのを妨げることができる。トナー内部に分散して存在する離型剤のうち、特に離型剤がトナーの表面近傍に全離型剤の80個数%以上分散して存在することにより、定着時に十分な離型剤が染み出すことが可能となり、定着オイルを必要としない、いわゆるオイルレス定着が特に光沢のあるカラートナーにおいても可能となり、さらに通常の使用条件下ではトナーの表面に存在する離型剤が少ないため、耐久性、安定性や保存性にも優れる。

## 【0058】

トナーの表面から内部に1μmまでの領域に存在する離型剤の占める面積が、5%よりも少ない場合には、耐オフセット性が不十分になることがあり、また、40%よりも多い場合には、耐熱性や、耐久性の面で不十分になることがある。

このトナー中に存在する離型剤分散径の分布は0.1~3μmの粒子が70個数%以上、より好ましくは1μm~2μmの粒子が70個数%以上である。0.1μmより小さい粒子が多いと、充分な離型性を発現できない。また、3μmより大きい粒子が多いと、凝集性を示して流動性が悪化したり、フィルミングを生じたりするばかりか、カラートナーにおいては色再現性や光沢性を著しく低下させてしまう。また、離型剤の分散状態を制御するためには、離型剤の媒体中の分散エネルギーのコントロールと、適切な分散剤の添加により達成することができる。離型剤は定着時に速やかにトナー表面にしみ

出る事によって目的を達成する。酸価が高いと離型剤としての機能が低下するので、離型剤としての機能を確保するには、酸価値5KOHmg/g以下の酸価を有した脱遊離脂肪酸カルナバワックス、ライスワックス、モントン系エステルワックス、エステルワックスを用いることが特に好ましい。

## 【0059】

また、トナーの表面は、更に有機微粒子で覆い固着させることにより、離型剤が定着時にのみ染み出すように効果を付与することが可能となり、現像装置での攪拌などによるハザードに対して、トナー表面から離型剤が染み出すことによるトナーの帶電性劣化などの不具合が解消される。有機微粒子で表面を被覆固着させる方法としては、特に均一に被覆する方法として、微小粒径の樹脂微粒子をトナー表面に被覆させ、加熱融着する方法や、液中で被覆させる方法などがあるが、特に限定されるものではない。

## 【0060】

また、このトナーは、流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。特に、疎水性シリカおよびまたは疎水性チタニアが好ましい。この無機微粒子の一次粒子径は、5mμ~2μmであることが好ましく、特に5mμ~500mμであることが好ましい。また、BET法による比表面積は、20~500m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01~5wt%であることが好ましく、特に0.01~2.0wt%であることが好ましい。

その他の無機微粒子の具体例としては、例えば、アルミニウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エチルやアクリル酸エチル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

## 【0061】

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

像担持体11や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤

を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができ。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1μmのものが好ましい。

## 【0062】

この他にこのトナーの着色剤としては、公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミュウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローB GL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミュウムレッド、カドミュウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ポグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ポンマルーンライト、ポンマルーンメジアム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、

アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15wt%、好ましくは3～10wt%である。

## 【0063】

また、着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他に

10 ポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

## 【0064】

マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウエットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

## 【0065】

以下に、このトナーの製造方法について説明する。本発明で用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能

な溶剤としては、アルコール（メタノール、イソブロピルアルコール、エチレングリコールなど）、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類（メチルセルソルブなど）、低級ケトン類（アセトン、メチルエチルケトンなど）などが挙げられる。

本発明では、水系媒体中でイソシアネート基を有するポリエステルプレポリマー（A）をアミン（B）と反応させることにより、ウレア変性ポリエステル（UMPE）を得ることができる。水系媒体中でウレア変性ポリエスチル等の変性ポリエスチルやプレポリマー（A）からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエスチル等の変性ポリエスチルやプレポリマー（A）からなるトナー原料の組成成分を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー（A）と他のトナー組成物である（以下トナー原料と呼ぶ）着色剤、着色剤マスター・バッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエスチル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

#### 【0066】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を2～20μmにするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常1,000～30,000rpm、好ましくは5,000～20,000rpmである。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常0.1～5分である。分散時の温度としては、通常0～150℃（加圧下）、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、ウレア変性ポリエスチルやプレポリマー（A）からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

#### 【0067】

ウレア変性ポリエスチルやプレポリマー（A）のポリエスチルを含むトナー組成物100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2,000重量部、好ましくは100～1,000重量部である。50重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。2,000重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

#### 【0068】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体には、乳化、分散するための各種の分散剤が用いられる。このような分散剤には、界面活性剤、無機微粒子分散剤、ポリマー微粒子分散剤等が含まれる。

界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、α-オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ（アミノエチル）グリシン、ジ（オクチルアミノエチル）グリシンやN-アルキル-N、N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0069】

また、フルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2～10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホニルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル（C6～C11）オキシ]-1-アルキル（C3～C4）スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル（C6～C8）-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、

フルオロアルキル（C11～C20）カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸（C7～C13）及びその金属塩、パーフルオロアルキル（C4～C12）スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-（2ヒドロキシエチル）パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル（C6～C10）スルホニアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル（C6～C10）-N-エチルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル（C6～C16）エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0070】

商品名としては、サーフロンS-111、S-112、S-113（旭硝子社製）、フローラードFC-93、FC-95、FC-98、FC-129（住友3M社製）、ユニダインDS-101、DS-102、（ダイキン工業社製）、メガファックF-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833（大日本インキ社製）、エクトップEF-102、103、104、105、112、123A、123B、3

31

06A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-100、F150(ネオス社製)などが挙げられる。

また、カチオン性界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、ペーフルオロアルキル(C6~C10)スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロンS-121(旭硝子社製)、フロラードFC-135(住友3M社製)、ユニダインDS-202(ダイキンエ工業社製)、メガファックF-150、F-824(大日本インキ社製)、エクトップEF-132(トーケムプロダクツ社製)、フタージェントF-300(ネオス社製)などが挙げられる。

また、水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸カルシウム、炭酸カルシウム、酸価チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイト等も用いることができる。

#### 【0071】

また、微粒子ポリマーも無機分散剤と同様な効果が確認された。例えばMMAポリマー微粒子1μm、及び3μm、スチレン微粒子0.5μm及び2μm、スチレン-アクリロニトリル微粒子ポリマー1μm、(PB-200OH(花王製)SGP(総研)、テクノポリマーSB(積水化成品工業)、SGP-3G(総研)ミクロパール(積水ファインケミカル)等がある。

また、上記の無機分散剤、微粒子ポリマーと併用して使用可能な分散剤としては、高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\alpha$ -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマール酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類、あるいは水酸基を含有する(メタ)アクリル系单量体、例えばアクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシエチル、アクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 $\beta$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシロピル、メタクリル酸 $\gamma$ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロ

32

ール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノルフルエニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノルフルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

#### 【0072】

得られた乳化分散体(反応物)から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に層流の攪拌状態で昇温し、一定の温度域で強い攪拌を与えた後、脱溶媒を行うこと

20 紡錐形状のトナー粒子が作製できる。なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。分散剤を使用した場合には、分散剤がトナー粒子表面に残存したままとすることもできる。溶剤を使用した場合は、変性ポリエステル(プレポリマー)のアミンによる伸長および/または架橋反応後、得られた反応物から、溶媒(溶剤)を常圧または減圧下で除去する。

#### 【0073】

この溶媒除去条件により、トナーの形状を適宜調整できる。くぼみを適切な径に調整するためには、分散剤の他、脱溶剤条件を設定することが必要で、その条件としては、水系媒体中に乳化分散させた液の油相固形分を5~50%にし、脱溶剤温度が10~50℃でさらに脱溶剤時間をトナーの脱溶剤時の滞留時間として30分位以内にする必要がある。これは油相中に含有される溶剤が短時間で蒸発するため、低温化で比較的油相が硬くかつ、弹性的な油相に不均衡な体積収縮が起こったと考えられる。油相固形分が50%超の場合は蒸発溶剤が少なく体積収縮の起こる条件が低下し5%未満については生産性が著しく低下する。時間についても長くなると体積収縮が発生しにくくなるので球形化してくる。しかし上記の条件は絶対的な条件ではなく、温度、脱溶剤時間をバランスさせることも必要になる。

#### 【0074】

さらに、トナー組成物を含む分散媒体の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステルやプレポリマー(A)のポリエステルが可溶の溶剤を使用することもできる。

溶剤を用いた方が粒度分布をシャープにできる点で好ましい。溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去を容易にする点から好ましい。溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー(A)100部に対する溶剤の使用量は、通常0~300部、好ましくは0~100部、さらに好ましくは25~70部である。

## 【0075】

伸長および/または架橋反応時間は、例えば、プレポリマー(A)の有するイソシアネート基構造とアミン類(B)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは40~98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチルウレート、ジオクチルチルウレートなどが挙げられる。なお、伸長剤及び/又は架橋剤としては、前記したアミン類(B)が用いられる。

## 【0076】

本発明においては、伸長及び/又は架橋反応後の分散液(反応液)からの脱溶媒に先立ち、該分散液を内部に邪魔板や壁表面に突起物のない攪拌槽で攪拌する形状制御工程を設け、ここで強い攪拌力で液攪拌を行った後、10~50℃で脱溶媒を行うのが好ましい。この溶剤除去前の液攪拌によりトナー形状が制御可能となる。水系媒体中に乳化分散させさらに伸張反応させた乳化液を脱溶剤前に邪魔板や突起物がない攪拌槽にて温度30~50℃の強い攪拌力で攪拌しトナー形状が紡錘形状であることを確認した後、脱溶剤温度10~50℃で脱溶剤を行う。本条件は絶対的な条件ではないので条件を適宜選択する必要があるが、乳化分散後伸長反応させた後攪拌槽にて強い攪拌力でシェアを与えることにより紡錘形状が作られる。これは造粒中に含有される酢酸エチル等が乳化液の粘度を下げることにより、さらに強い攪拌力が加わり真球形状から紡錘形状に変化していった。このように、トナーの体積平均粒径D<sub>v</sub>、個数平均粒径D<sub>n</sub>、その比D<sub>v</sub>/D<sub>n</sub>、紡錘形状の比率等は、例えば、水層粘度、油層粘度、樹脂微粒子の特性、添加量等を調整することによりコントロールすることができる。

## 【0077】

このトナーは、二成分現像剤として用いることができる。この場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良

く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1~10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径20~200μm程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させててもよい。

10 また、このトナーはキャリアを使用しない一成分現像方式の磁性トナー又は非磁性トナーとしても用いることができる。

## 【0078】

以下に、本画像形成装置200の動作について、図1に基づいて説明する。

給紙カセット3、4あるいは手差しトレイMFから給送された記録部材100は、図示しない搬送ガイドにガイドされながら搬送ローラで搬送され、レジストローラ対5が設けられている一時停止位置に送られる。このレジストローラ対5により所定のタイミングで送出された記録部材100は、転写搬送ベルト60に担持され、各画像形成部1Y、1M、1C、1Kに向けて搬送され、各転写部を通過する。各画像形成部1Y、1M、1C、1Kの像担持体11Y、11M、11C、11K上で現像された各トナー像は、それぞれ各転写部で記録部材100に重ね合わせられ、上記転写電界やニップ圧の作用を受けて記録部材100上に転写される。この重ね合わせの転写により、記録部材100上にはフルカラートナー像が形成される。一方、トナー像転写後の像担持体11Y、11M、11C、11Kの表面は、クリーニング装置14によりクリーニングされ、更に除電されて次の静電潜像の形成に備えられる。また、フルカラートナー像が形成された記録部材100は、定着装置7でこのフルカラートナー像が定着された後、切換ガイドDの回動姿勢に対応して、第一の排紙方向Bまたは第二の排紙方向Cに向かう。第一の排紙方向Bから排紙トレイ8上に排出される場合、画像面が下となった、いわゆるフェースダウンの状態でスタックされる。一方、第二の排紙方向Cに排出される場合には、図示していない別の後処理装置(ソータ、綴じ装置など)に向け搬送せるとか、スイッチバック部を経て両面プリントのために再度レジストローラ対5に搬送される。

## 【0079】

また、本発明のプロセスカートリッジは、少なくとも、像担持体11と、帯電装置、現像装置、クリーニング装置14の中から選択される1以上の装置とが一体に支持されて、画像形成装置200に着脱可能なプロセスカートリッジにおいて、用いられるトナーの平均円形度 $\Psi$ が0.93~0.99であって、摩擦係数 $\mu_s$ ≤3.6~3.3×平均円形度 $\Psi$ の関係を満足することによって、平均円形度 $\Psi$ が大きいトナーであっても、像担持体11

の摩擦係数を小さくすることで、クリーニング性を向上させ、高品位の画像を得ることができる。

【0080】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の画像形成装置では、トナ一形状と像担持体の摩擦係数を制御することで、転写性を向上させ、さらに、クリーニング性を向上させ、地汚れ等の発生のない、高品位の画像を得ることができる。

また、帯電部材を汚すがないので、むらのない高品位の画像を得ることができる。また、像担持体・クリーニングブレードの寿命を延ばすことができる。

また、本発明のトナーでは、転写率を向上させ、忠実な転写性を得ることができる。また、本発明のプロセスカートリッジでは、像担持体・クリーニングブレードの寿命を延ばすことで、プロセスカートリッジの耐久性をよくすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態である画像形成装置の構成を示す概略図である。

【図2】図1における画像形成装置の画像形成部の構成を示す概略図である。

【図3】像担持体の摩擦係数の測定方法を説明するための図である。

【図4】コーティングバーとブラシ状ローラの構成を示す概略図である。

【図5】本発明の積層型像担持体の構成を示す概略断面図である。

【図6】像担持体と帯電部材の構成を示す概略図である。

【図7】形状係数S F - 1、形状係数S F - 2を説明するためにトナーの形状を模式的に表した図である。

【図8】本発明のトナーの外形形状を示す概略図であり、図8 (a) はトナーの外観であり、図8 (b) はトナーの断面図である。

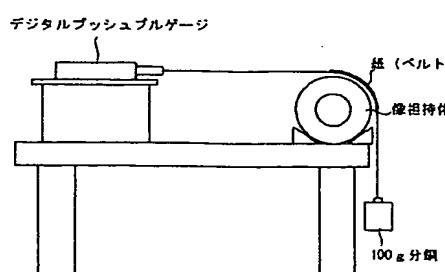
【符号の説明】

1 画像形成部

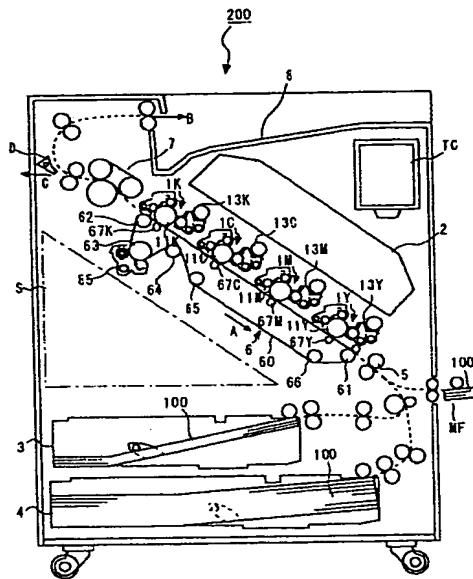
1 Y、1 M、1 C、1 K 画像形成部

|         |                               |
|---------|-------------------------------|
| 2       | 光書込装置                         |
| 3、4     | 給紙カセット                        |
| 5       | レジストローラ対                      |
| 6       | 転写装置                          |
| 6 0     | 転写ベルト                         |
| 6 1～6 8 | 支持ローラ                         |
| 7       | 定着装置                          |
| 8       | 排紙トレイ                         |
| 1 1     | 像担持体                          |
| 1 0     | 1 1 Y、1 1 M、1 1 C、1 1 K 各像担持体 |
| 1 1 1   | 導電性支持体                        |
| 1 1 2   | 電荷発生層                         |
| 1 1 3   | 電荷輸送層                         |
| 1 1 4   | 保護層                           |
| 1 1 5   | 感光層                           |
| 1 2     | 帯電装置                          |
| 1 2 1   | 帯電ローラ (帯電部材)                  |
| 1 2 2   | 帯電ローラクリーニングブラシ                |
| 1 3     | 現像装置                          |
| 2 0     | 1 4 クリーニング装置                  |
| 1 4 1   | クリーニングブレード                    |
| 1 4 2   | ブレード加圧スプリング                   |
| 1 4 3   | ブレード回動支点                      |
| 1 4 4   | ブラシ状ローラ                       |
| 1 4 5   | コーティングバー                      |
| 1 4 6   | ブラシ状ローラスクレーパー                 |
| 1 4 7   | バー加圧スプリング                     |
| 1 4 8   | 廃トナー回収コイル                     |
| 1 4 9   | 支持部材                          |
| 3 0     | 1 0 0 記録部材                    |
|         | 2 0 0 画像形成装置                  |
| A       | ベルト走行方向                       |
| B       | 第1の排紙方向                       |
| C       | 第2の排紙方向                       |
| D       | 切換ガイド                         |
| G       | 間隙                            |

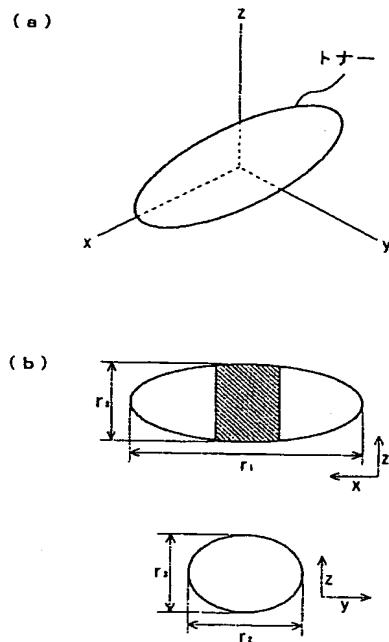
【図3】



【図1】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 03 G 21/10

F I

G 03 G 21/00

テーマコード (参考)

G 03 G 21/00 318

G 03 G 21/00 314

G 03 G 9/08 331

(72) 発明者 新谷 剛史

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 熊谷 直洋

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 三瓶 敦史

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 富田 正実

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 長島 弘恭

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 川隅 正則

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 内谷 武志

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AA15 CA08 CB07 CB13 EA05

2H068 AA28

2H134 GA01 GB02 HB01 HB03 HB07 HB13 HB16 HB17 HB18 HD01

HD05 HD06 HD11 JA02 KA20 KD16 KF01 KF05 KG01 KG03  
KG07 KG08 KH01 LA01  
2H200 GA12 GA23 GA34 GA44 GA47 GB12 GB13 HA13 HA28 HB12  
HB22 LA38